



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

MODELOVÁNÍ FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ KOMPLEXNÍCH SLITIN

COMPUTER MODELLING OF PHASE DIAGRAMS FOR COMPLEX ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Veronika Jedličková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Aleš Kroupa, CSc.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Veronika Jedličková**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **RNDr. Aleš Kroupa, CSc.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Modelování fázových diagramů komplexních slitin

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Fázové diagramy složitých vícesložkových soustav není nutné vždy získávat experimentálně. Je možné využít i počítačového modelování pomocí semiempirické metody CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Výpočty fázových rovnováh touto metodou jsou založeny na modelování termodynamických funkcí systému, např. Gibbsovy energie, za pomoci dostupných experimentálních dat pro nejjednodušší soustavy. Termodynamické funkce jsou vyjádřeny jako funkce teploty, chemického složení a někdy také tlaku a jejich extrapolaci na základě termodynamických zákonů je možno modelovat fázové diagramy a termodynamické vlastnosti moderních komplexních systémů (oceli, superslitiny atd.).

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je seznámit se se základní metodikou a podstatou termodynamického modelování pomocí metody CALPHAD. Práce by měla obsahovat přehled základních postupů a dostupných programů. Součástí práce bude i modelování fázového diagramu vybrané binární, případně ternární soustavy, zvolené na základě současných poznatků. Těmi mohou např. být existence nových experimentálních dat, vyžadující změny v již existujících fázových diagramech. Získaný model bude porovnán se všemi dostupnými experimentálními daty.

Seznam doporučené literatury:

SAUNDERS, Nigel and Peter A MIODOWNIK. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Oxford: Pergamon, 1998. Pergamon materials series, vol. 1. ISBN 0-0-042129-6.

LUKAS, Hans Leo, Suzana G. FRIES and Bo SUNDMAN. Computational thermodynamics: the Calphad method. New York: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-86811-2.

HACK, K. (ed.). The SGTE Casebook, Thermodynamics at work, The Institute of Materials, London, 1996.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Binární soustava Co-Sn je modelována pomocí softwaru Thermo-Calc®, který využívá metodu CALPHAD, jednu z nejpoužívanějších metod pro teoretické modelování fázových diagramů a termodynamických vlastností jednodušších i komplexních soustav. Pro zvolenou soustavu je vytvořen nový termodynamický popis na základě experimentálních dat. Fázový diagram zahrnuje všechny dosud známé a ověřené fáze. Nově optimalizovaný soubor a především jeho aktuálnost, založená na využití nových experimentálních dat, je velmi důležitý, protože bude součástí velké termodynamické databáze SOLDERS, která je určena pro modelování soustav vhodných pro vývoj bezolovnatých pájek.

Klíčová slova: teoretický fázový diagram, systém Co-Sn, termodynamická databáze, nový termodynamický popis systému, metoda CALPHAD

Abstract

Binary Co-Sn system is modelled by Thermo-Calc® software, which uses the CALPHAD method, one of the most frequently used method for theoretical modelling of phase diagrams and thermodynamics properties of simple and complex systems. New thermodynamic dataset based on experimental data is created for the selected system. The phase diagram contains all known and verified phases. The newly optimized dataset and mainly his topicality based on using the newest experimental data is very important, because the dataset will be included in large thermodynamic database SOLDERS, which is intended for modelling of systems suitable for development of lead-free solders.

Keywords: theoretical phase diagram, Co-Sn system, thermodynamic database, new assessment, CALPHAD method

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

JEDLIČKOVÁ, Veronika. *Modelování fázových diagramů komplexních slitin* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113244>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Aleš Kroupa.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Modelování fázových diagramů komplexních slitin pro univerzální použití vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Veronika Jedličková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce RNDr. Aleši Kroupovi, CSc. za celkové vedení práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Adéle Zemanové, Ph.D. a Mgr. Ondřeji Zobačovi, Ph.D. za cenné rady a podporu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat také Ústavu fyziky materiálů Akademie věd v Brně za poskytnutí možnosti zpracovávání práce na jejich ústavu.

Obsah

Abstrakt

Abstract

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Poděkování

Úvod.....	15
Cíle bakalářské práce.....	15
1. Teoretická část	16
Metoda CALPHAD	16
1.1. Modelování Gibbsovy energie fází.....	16
1.1.1. Substituční tuhé roztoky.....	16
1.1.2. Vícemřížkový model	17
1.1.3. Intermetalické fáze	17
1.2. Tvorba termodynamické databáze.....	18
1.3. Software Thermo-Calc®	19
2. Soustava Co-Sn.....	20
2.1. Fáze v soustavě Co-Sn.....	20
2.2. Fázové rovnováhy.....	21
2.3. Termodynamické vlastnosti Co-Sn	21
2.3.1. Měření termodynamických vlastností taveniny	21
2.3.2. Možná přítomnost asociátů	22
3. Výsledková část	24
3.1. Postup výpočtů a optimalizace parametrů	24
3.2. Výsledky	25
4. Diskuze	31
5. Závěr	32
Seznam obrázků a tabulek.....	33
Seznam použitých zkratk a symbolů	33
Citace.....	35
Přílohy	38

Úvod

Tato práce je věnovaná studiu binární soustavy Co-Sn. Tato slitina má velmi významný potenciál, má perspektivní využití v oblasti bezolovnatých pájek, galvanického pokovování, či jako materiál anod pro lithiové baterie [2007Vas]. V oblasti bezolovnatých pájek může tato slitina řešit problém toxicity způsobené prvky běžně používanými (olovo), systémy zahrnující Sn by mohly být eventuálním řešením např. slitina Sn-Co-Cu [2003Liu]. Slitina Co-Sn vykazuje pozitivní vlastnosti jako např. vysokou přilnavost, korozivzdornost, odolnost proti opotřebení [2004Jia].

Tento systém vykazuje také velmi dobrou schopnost tvorby skelné struktury a je tudíž vhodný pro výrobu kovového skla [2015Bul]. Další eventuální využití se nabízí jako materiál anod lithiových baterií LIBs (Lithium-Ion Batteries) [2014Yak].

V rámci této práce byly nejprve srovnány výpočty termodynamických veličin a fázového diagramu soustavy pomocí stávající databáze inspirované [2004Liu] s nejnovějšími experimentálními daty [2014Yak]. Pro zjištění nesrovnalosti v těchto hodnotách byl vytvořen nový teoretický termodynamický popis soustavy s cílem dosáhnout souladu termodynamických výpočtů s klíčovými experimentálními měřeními [1971Ere, 2007Vas, 2014Yak].

Cíle bakalářské práce

Cílem práce je seznámit se se základní metodikou a podstatou termodynamického modelování pomocí metody CALPHAD. Práce by měla obsahovat přehled základních postupů a dostupných programů. Součástí práce bude i modelování fázového diagramu vybrané binární, případně ternární soustavy, zvolené na základě současných poznatků. Těmi mohou např. být existence nových experimentálních dat, vyžadující změny v již existujících fázových diagramech. Získaný model bude porovnán se všemi dostupnými experimentálními daty.

1. Teoretická část

Metoda CALPHAD

Metoda CALPHAD, neboli "CALculation of PHase Diagrams", je semi-empirická metoda pro výpočet termodynamických vlastností a fázových diagramů. Využívá kombinace dostupných experimentálních dat a teoretických principů modelování. Výsledné hodnoty jsou závislé na množství a kvalitě získaných experimentů. Metoda je založena na postupném modelování funkce pro Gibbsovu energii (GE) od nejjednoduššího popisu GE čistých prvků po modelování GE fází v komplexních soustavách v závislosti na složení, teplotě a tlaku. Při výpočtu pak je hledáno minimum Gibbsovy energie celé soustavy pro zadanou teplotu, tlak a celkové složení.

1.1. Modelování Gibbsovy energie fází

1.1.1. Substituční tuhé roztoky

Tuhé roztoky např. fcc, hcp, bct a taveniny jsou modelovány jako substituční tuhé roztoky. V případě taveniny a bct fáze (pro β -Sn) byl použit substituční model s jednou podmřížkou a předpokládá se náhodné míšení všech složek. Molární GE výsledné fáze je možno vyjádřit jako sumu různých příspěvků ke GE, pomocí následujícího vztahu:

$$G_m^\varphi = \sum_{i=1}^n x_i \cdot {}^0G_i^\varphi + RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i) + G_E^\varphi + G_{mag}^\varphi, \quad (1)$$

kde *první člen* (tzv. referenční GE) je váženým součtem molárních GE čistých prvků i ($i = Co, Sn$) ve fázi φ vzhledem k zvolenému referenčnímu stavu. Typicky se pracuje s referenčním stavem SER (tzv. Standard Element Reference state), který se vztahuje k fázi stabilní za pokojové teploty a normálního tlaku.

Druhý člen rovnice určuje příspěvek ke GE od ideálního míšení jednotlivých složek v mřížce, n vyjadřuje počet složek.

Třetí člen G_E^φ se nazývá dodatková GE a popisuje vliv neideálního chování soustavy na jeho termodynamické vlastnosti. Je popsán Redlich-Kister-Muggianyho rovnicí:

$$G_E^\varphi = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^zL(x_i - x_j)^z. \quad (2)$$

V tomto modelu jsou zL teplotně závislé interakční parametry viz rovnice (3), popisující vzájemné interakce mezi složkami i a j .

$$L(T) = a + bT + cT \ln(T) \quad (3)$$

Poslední člen definuje magnetický příspěvek ke GE díky feromagnetismu kobaltu.

Podrobný popis modelování Gibbsovy energie je např. v práci [2007Luk].

Fáze fcc a hcp jsou z důvodů konzistence s velkými databázemi popsány dvoumřížkovým modelem pro intersticiální tuhý roztok, kde je druhá podmřížka obsazována intersticiálními atomy. Tento model je nejjednodušším případem tzv. „vícemřížkového

modelu“, který bude popsán v následující podkapitole. Vzhledem k tomu, že intersticiální prvky v naší studované soustavě nejsou, je model pro intersticiální tuhý roztok z praktického hlediska shodný s výše uvedeným modelem pro substituční tuhý roztok.

1.1.2. Vícemřížkový model

Tento model se také nazývá jako „compound energy formalism“ a v této práci byl použit pro popis intermetalických fází. Pro modelování a GE je použita rovnice (1), jednotlivé členy jsou popsány následujícím způsobem.

Referenční GE je definována:

$$G_{ref}^{\varphi} = \sum y_i^1 \cdot y_j^2 \cdot \dots \cdot y_k^n G_{(i,j,\dots,k)}^{\varphi}, \quad (4)$$

kde $i, j, k = Co, Sn$ a $1, 2, \dots, n$ jsou jednotlivé podmřížky.

Člen $^p y_i$ popisuje tzv. molární podíl, což je vlastně molární zlomek daného prvku i v příslušné podmřížce p .

Druhý člen G_{id} udává příspěvek ke GE od ideálního míšení v rámci jednotlivých podmřížek.

Pro ideální vícemřížkový model platí rovnice:

$$G_{id}^{\varphi} = RT \cdot \sum_{p=1}^n f_p \cdot \sum_{i=1}^k {}^p y_i \cdot \ln({}^p y_i), \quad (5)$$

kde koeficient f_p je stechiometrický koeficient podmřížky p . Druhá suma popisuje vliv ideálního směšování v rámci dané podmřížky, obdobně k rovnici (1).

Pro popis dodatkové Gibbsovy energie G_E^{φ} je uvedena zjednodušená rovnice pro případ 3 podmřížek:

$$G_E^{\varphi} = \sum {}^1 y_{i1} \cdot {}^1 y_{i2} \cdot {}^2 y_j \cdot {}^3 y_k \cdot L_{(i1,i2;j:k)} + \sum {}^1 y_i \cdot {}^2 y_{j1} \cdot {}^2 y_{j2} \cdot {}^3 y_k \cdot L_{(i;j1,j2;k)} + \dots, \quad (6)$$

kde

$$L_{(i1,i2;j:k)} = \sum_z {}^z L_{(i1,i2;j:k)} \cdot ({}^1 y_{i1} - {}^1 y_{i2})^z, \quad (7)$$

Parametry ${}^z L_{i1,i2;j:k}$ popisují vzájemnou interakci složek i a j v první podmřížce, zatímco je druhá podmřížka obsazena pouze prvkem j a třetí pouze prvkem k .

1.1.3. Intermetalické fáze

Intermetalické fáze byly modelovány výše uvedeným podmřížkovým modelem, shrnutí jednotlivých modelů použitých pro fáze této soustavy je uvedeno v tabulce 1.

Pro fázi $\beta Co_3 Sn_2$, která má strukturu typu NiAs byl zvolen trojmřížkový model konsistentní s databází [2012Din]. Model je definován jako $(Co,Va)_1(Co,Va)_1(Sn)_1$. První podmřížka je takřka kompletně zaplněna kobaltem, druhá pouze částečně a třetí představuje

čistý cín. Zkratka Va označuje tzv. strukturní vakance a charakterizuje skutečnost, že takováto podmřížka může obsahovat volná místa, neobsazená atomem jiného prvku. Tyto vakance se v metodě CALPHAD považují za speciální složku, která je brána jako jakýkoliv jiný prvek obsazující podmřížky. Jediným rozdílem je to, že její chemický potenciál je definován jako 0.

Pro fázi $\alpha\text{Co}_3\text{Sn}_2$ byl zvolen dvoumřížkový model konsistentní s databází [2012Din]. Model je definován jako stechiometrický $(\text{Co})_3(\text{Sn})_2$. První podmřížka obsahuje čistý kobalt, druhá cín.

Pro fázi CoSn byl zvolen dvoumřížkový model konsistentní s databází [2012Din]. Model je definován jako $(\text{Co})_1(\text{Sn})_1$. První podmřížka obsahuje čistý kobalt, druhá cín.

Pro fázi CoSn_2 , která má strukturu typu Al_2Cu byl zvolen dvoumřížkový model konsistentní s databází [2012Din]. Model je definován jako $(\text{Sn})_2(\text{Co})_1$. První podmřížka obsahuje čistý cín, druhá kobalt. Volba podmřížek souvisí s výše zmíněnou nutností zachovávat konsistenci v rámci větších databází.

Pro fázi βCoSn_3 byl zvolen dvoumřížkový model, který je definován jako $(\text{Co})_{0.25}(\text{Sn})_{0.75}$. První podmřížka obsahuje čistý kobalt, druhá cín.

Pro fázi αCoSn_3 byl zvolen dvoumřížkový model, který je definován jako $(\text{Co})_{0.25}(\text{Sn})_{0.75}$. První podmřížka obsahuje čistý kobalt, druhá cín.

Tabulka 1: Souhrn fází soustavy Co-Sn

Fáze	Krystalografická struktura (Pearson symbol)	Jméno v databázi	Model
$\alpha\text{-Co}$	$cF4$	FCC_A1	$(\text{Co},\text{Sn})_1(\text{Va})_1$
$\varepsilon\text{-Co}$	$hP2$	HCP_A3	$(\text{Co},\text{Sn})_1(\text{Va})_{0.5}$
$\alpha\text{-Sn}$	$cF8$	DIAMOND_A4	(Sn)
$\beta\text{-Sn}$	$tI4$	BCT_A5	(Sn)
$\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$	$oP20$	CO3SN2_A	$(\text{Co})_3(\text{Sn})_2$
$\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$	$hP6$	NIAS_TYPE	$(\text{Co},\text{Va})_1(\text{Co},\text{Va})_1(\text{Sn})_1$
CoSn	$hP6$	COSN_TYPE	$(\text{Co})_1(\text{Sn})_1$
CoSn_2	$tI12$	AL2CU_TYPE	$(\text{Sn})_2(\text{Co})_1$
$\alpha\text{-CoSn}_3$	$oC32$	ACOSN3	$(\text{Co})_{0.25}(\text{Sn})_{0.75}$
$\beta\text{-CoSn}_3$	$tI64$	COSN3	$(\text{Co})_{0.25}(\text{Sn})_{0.75}$

1.2. Tvorba termodynamické databáze

Konsistentní a spolehlivá databáze je základem pro modelování fázových diagramů komplexních soustav. Každá databáze obsahuje termodynamické parametry popisující GE všech fází, existujících ve studovaných systémech, v závislosti na teplotě, tlaku a složení. Při tvorbě termodynamických popisů jednotlivých binárních či ternárních soustav, které jsou později zařazovány do složitých databází, musíme ctít určitá pravidla, abychom se při následném jejich využití vyvarovali chybných výsledků. Popisy Gibbsovy energie pro stejné složky a fáze v různých systémech musí být za shodných podmínek stejné.

Pro zachování této jedinečnosti existují tři zásady konsistence:

1) Koncentrační a teplotní závislosti parametrů vystupujících ve výrazech pro GE musí být definovány stejným modelem a uváděny ve shodném formátu, pořadí jednotlivých elementů musí být totožné, proto jsou nejčastěji řazeny abecedně.

2) Autoři mají možnost volby podmřížkových modelů fází tak, aby co nejlépe odpovídaly jejich chování. Počet a charakter podmřížek můžeme volit např. na základě krystalografie fáze, nebo na základě jejich složení u fází s omezenou rozpustností. Zde je potřeba, aby se nelišily modely pro stejné fáze v různých soustavách, což by mohlo způsobit vážné problémy, jak v daných soustavách, tak při predikci chování složitějších soustav. Proto byla v našem případě volba modelů zejména pro intermetalické fáze předurčena modely používanými v databázi [2012Din], neboť tento termodynamický popis bude její součástí.

3) Stejně prvky a sloučeniny se stejnou krystalografickou strukturou, mohou být obsaženy ve více podsystémech, ale jejich hodnoty Gibbsovy energie musí být shodné [SGTE4.4].

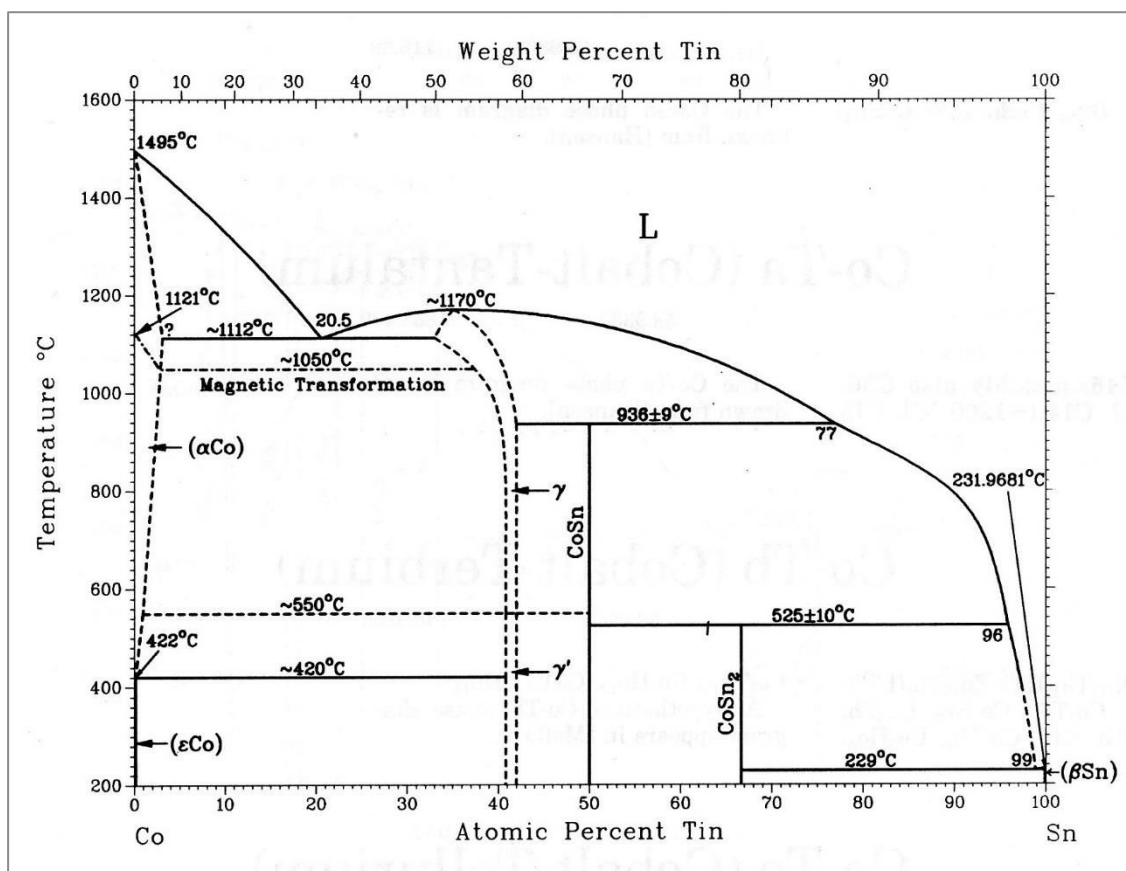
1.3. Software Thermo-Calc®

Tento software je produktem švédské společnosti „Thermo-Calc Software“, která se specializuje na vývoj softwarů pro výpočetní materiálové inženýrství. Jejich produkty jsou využívány jak pro základní, tak pro aplikovaný výzkum. Software Thermo-Calc® slouží pro výpočet fázových a chemických rovnováh. Tato firma poskytuje také další softwarové produkty jako např. přídatné moduly DICTRA (pro modelování difuzních procesů) a TC-Prisma (pro modelování precipitačních procesů). Mimo softwarových produktů, také nabízí různé sady databází atd. V této práci byla využita nekomerční limitovaná verze softwaru „Academic“, která umožňuje počítat maximálně ternární soustavy. Jinak poskytuje veškeré funkce jako komerční verze. Skládá se ze dvou částí, z grafického a příkazového módu, využíván byl pouze příkazový mód. Optimalizace experimentálních dat s výpočty byla prováděna pomocí modulu Parrot, který využívá pro výpočet termodynamických parametrů soustavy metodu nejmenších čtverců.

2. Soustava Co-Sn

Jako téma této bakalářské práce byl vybrán nový termodynamický popis soustavy kobaltu a cínu. Důvodem bylo publikování nových experimentálních hodnot směšovacích entalpií taveniny Yakymovičem a kol. [2014Yak]. Tato soustava je součástí velké termodynamické databáze MP0602 [2012Din], která slouží pro modelování soustav vhodných pro bezolovnaté pájky. Potřeba aktualizace dat pro tuto databázi byla jedním z důvodů této práce.

Experimentální fázový diagram dle Massalského obsahuje pouze tři intermetalické fáze (Co_3Sn_2 , CoSn a CoSn_2). U fáze Co_3Sn_2 ovšem uvádí dvě modifikace (vysoko- a nízkoteplotní), ale obě se stejnou koncentrací. Fázový diagram je na *obrázku 1*.



Obrázek 1: Fázový diagram Co-Sn [1996Mas]

2.1. Fáze v soustavě Co-Sn

Jednu z prvních ucelených studií o soustavě Co-Sn nalezneme v publikaci [1938Nia], která shromáždila poznatky do roku 1937, a také popsala nově experimentálně zjištěné fáze.

Jako první byla objevena intermetalická fáze CoSn v roce 1906 a publikovaná byla v práci [1906Pus]. Panteleimonov v práci [1971Pan] předpokládá omezený rozsah rozpustnosti této fáze, ostatní autoři jí definují jako stechiometrickou.

V období od první práce roku 1906 do doby publikace [1938Nia] byla publikována řada prací s početnými nálezy nových fází a následnými zpochybněními některých z nich. V práci [1938Nia] byla rovněž popsána fáze CoSn_2 , jejíž existence byla později definitivně potvrzena.

Práce [1907Duc] prokázala existenci další fáze Co_3Sn_2 , studie [1938Nia] uvádí dokonce dvě formy této fáze, nízkoteplotní $\alpha\text{Co}_3\text{Sn}_2$ a vysokoteplotní $\beta\text{Co}_3\text{Sn}_2$. Nízkoteplotní forma je stechiometrická při složení 40 % Sn do teploty přechodu přibližně 550 °C, vysokoteplotní forma se vyskytuje nad teplotou přechodu v rozsahu koncentrací 41 - 42 % Sn. Ve studii [2007Vas] byla teplota přeměny určena na 560 ± 2 °C. Přehledová práce [1991Ish] se odlišuje od předchozích prací tím, že předpokládá totožná složení obou variant této dimorfní fáze. Z této práce vychází i fázový diagram publikovaný Massalskim [1996Mas], který přejal většinu informací z této práce (*obrázek 1*).

Termodynamické výpočty, které respektovaly přístup [1991Ish] a zároveň zahrnuly do výpočtů rozpustnost fáze Co_3Sn_2 , byly publikovány v pracích [2004Liu], [2004Jia]. Naopak [2006Vas] opět pracuje s rozdílným složením obou fází Co_3Sn_2 . Studie [1996Wit] potvrdila přibuznost obou fází se strukturou typu NiAs.

Další intermetalická fáze CoSn_3 byla poprvé popsána také ve dvou teplotních modifikacích ve studii [1996Lan], fáze i její dvě modifikace byly potvrzeny prací [2007Vas] a peritektická teplota vzniku vysokoteplotní modifikace byla stanovena na teplotu 345 ± 2 °C.

Poslední, metastabilní fáze Co_3Sn byla pozorována [1980Sch] a [1982Sin], diskutována byla i v práci [1991Ish]. Popsána byla v nedávné studii Bulanové a kol. [2015Bul].

2.2. Fázové rovnováhy

Fázový diagram z práce [1938Nia] patří k nejlepším publikovaným před rokem 1990. Uvádí 4 intermetalické fáze (CoSn , Co_3Sn_2 (dvě formy) a CoSn_2). Kromě vysokoteplotní modifikace fáze Co_3Sn_2 vznikají ostatní fáze peritektickou nebo peritektoidní reakcí. Další fázový diagram [1971Pan] byl sestaven na základě experimentálních měření a jejich detailních analýz. Oba dva diagramy jsou v souladu s přehledovou prací [1991Ish]. Tyto diagramy neobsahují fázi CoSn_3 , která ještě nebyla známa. Taktéž [1994Sch] ji ve své práci neobsahuje.

Teoretickým popisem a modelováním fázového diagramu se zabýval [2004Liu], který ještě fázi CoSn_3 neobsahuje a [2004Jia], který ji do výpočtu zahrnul, ale bez vysoko- a nízkoteplotní modifikace. Práce [2006Vas] tuto fázi také obsahuje a rozšiřuje ji ještě o její vysokoteplotní modifikaci. Tato práce nejlépe vyhovuje všem experimentálním datům pro fázový diagram systému Co-Sn. Velmi dobře udává hodnoty bodů tání intermetalických fází a odpovídá experimentálním fázovým rovnováhám a teplotám invariantních reakcí.

Nejnovější fázový diagram byl sestavený na základě předchozích dat v přehledové práci Bulanové a kol. [2015Bul], kde je fáze CoSn_3 uváděna také ve dvou modifikacích.

2.3. Termodynamické vlastnosti Co-Sn

Termodynamické vlastnosti soustavy Co-Sn a zejména její taveniny byly měřeny v řadě studií již od roku 1936 např. [1936Koe, 1971Ere, 1976Luk, 1977Esin, 2007Vas]. Zmínění autoři provedli daná měření pomocí kalorimetru. Kritické vyhodnocení experimentů je uvedeno v pracích [1996Heu, 2001Yas] a nejnověji v pracích [2014Yak] a [2015Bul].

2.3.1. Měření termodynamických vlastností taveniny

Koerber a kol. [1936Koe], [1937Koe] provedli měření směšovací entalpie taveniny pro teplotu 1500 °C. V případě směšovací entalpie v oblasti bohaté kobaltu jde křivka do malých záporných hodnot, v opačné části mění znaménko a hodnoty jsou kladné (viz *obrázek 2*).

Esovitý tvar křivky z prací [1937Koe] a [1971Ere] je popsán v části bohaté na kobalt exotermickým minimem přibližně -2500 J/kg a složením 75 % Co. Tento bod je však svojí koncentrací celkem daleko od koncentrace velmi stabilní fáze Co_3Sn_2 [2014Yak]. Další autoři [1976Luk, 1977Esin] také prezentovali měření směšovacích entalpií pro různé teploty. Práce [1977Esin] pro teplotu 1577°C poukazuje taktéž na proměnlivé chování, ale naměřené hodnoty se výrazně rozcházejí s předešlými autory. Dokonce [1976Luk] uvádí obecně endotermické chování nad teplotou 1400°C a pod touto teplotou uvádí chování pomocí křivky tvarované do písmene M, (v rozsahu 40 – 60 % Co) křivka zasahuje do negativních hodnot. Jedno z novějších měření nalezneme ve studii [2007Vas], kde byl zkoumán užší rozsah taveniny. Potvrzuje exotermické chování v rozsahu 0 – 10 % Sn při teplotách 718 a 747 K . Některé poznatky z výše zmíněných prací mohou vést k úvahám o existenci asociátu/ů v tavenině.

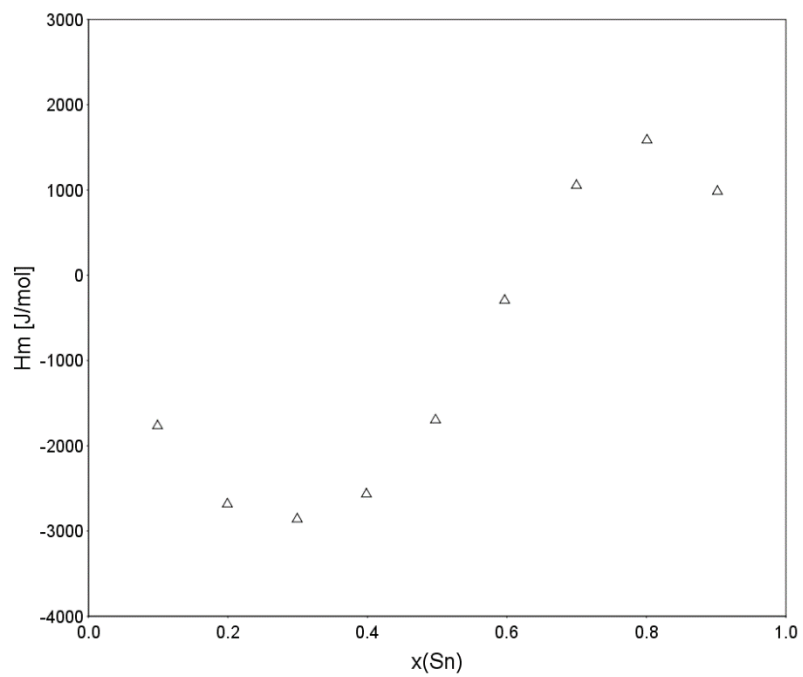
Nejnovější data směšovacích entalpií jsou z práce [2014Yak], již zmiňované jako hlavní důvod pro vznik této bakalářské práce, která kriticky hodnotí předešlá měření. Tato studie využívá také kalorimetrické měření pomocí tzv. vzhazovacího kalorimetru, kdy se do taveniny Sn přidávají kousky malého množství Co a měří se tepelná změna spojená s probíhající reakcí. Měřená entalpie (parciální a směšovací) byla měřena dvěma způsoby. V prvním případě byla měření provedena pro teploty 400 až 1500°C s odstupem po 100°C , od stavu čistého kobaltu po koncentraci přibližně 10 % Sn. V druhém případě byly měřeny teploty od 900 do 1500°C s většími koncentračními rozestupy po koncentraci až 60 % Sn (v případě vyšších teplot, při nižších méně vzhledem k menšímu rozsahu existence čisté taveniny). Křivky obou měřených entalpií vykazují **exotermický charakter**.

S dalších termodynamických veličin byly měřeny pouze aktivity v tavenině pro teplotu 1300°C v práci [1971Ere].

2.3.2. Možná přítomnost asociátů

V soustavách s velmi stabilními intermetalickými fázemi se mohou vyskytovat tzv. asociáty. Ty představují přetrvávající uspořádání atomů, které může být přítomno v tavenině i pro teploty nad teplotou tání. V přítomnosti tohoto jevu můžeme z fázového diagramu vyčíst výrazné zvýšení teploty tání příslušné intermetalické fáze se složením odpovídajícím koncentraci uspořádání asociátu. Z grafu směšovací entalpie bychom naopak pozorovali ostré snížení, celkový tvar závislosti směšovací entalpie taveniny na koncentraci má výrazný charakter písmene V s minimem příslušné koncentrace asociátu.

Tato teorie byla uvažována i u studované slitiny Co-Sn. Pevné fáze, které byly uvažovány jako možné asociáty, byly Co_2Sn v práci [1991Iva] a Co_3Sn_2 v práci [1998Kom]. Druhá zmíněná fáze je dle fázového diagramu stabilnější, ale ztrácí její stability s růstem teploty by však měla být větší než pro první fázi [2014Yak]. Vzhledem k tomu, že koncentrační závislost směšovací entalpie naměřená Yakymovičem v jeho práci [2014Yak] neodpovídá výše uváděné charakteristice a neexistují žádná další výrazná pozorování, které by podporovaly existence asociátů v této soustavě, nebyly asociáty vzaty v úvahu při volbě modelu pro taveninu (viz *tabulka 1*).



Obrázek 2: Experimentální hodnoty směšovací entalpie taveniny pro teplotu 1500 °C publikované v práci [1937Koe]

3. Výsledková část

3.1. Postup výpočtů a optimalizace parametrů

Na počátku výpočtu byly hodnoty GE čistých prvků z důvodu zachování konzistence převzaty z databáze SGTE 4.4 [SGTE4.4], na níž je také založena databáze MP0602. Byl připraven soubor (CoSn.tcm), který obsahuje popis všech fází soustavy, zadává již existující parametry a definuje neznámé parametry (proměnné). Do souboru byla také doplněna nová fáze CoSn_3 i její nízkoteplotní a vysokoteplotní modifikace (α, β). Neznámé parametry se snažíme stanovit pomocí následné optimalizace. Dále byl vytvořen soubor (CoSn.pop), který v sobě obsahoval všechna námi zvolená experimentální data: termodynamické aktivity z práce [1971Ere], směšovací entalpie z práce [2014Yak] a klíčová data z fázového diagramu z práce [2006Vas] (polohy invariantních reakcí, teploty křivky liquidu apod.).

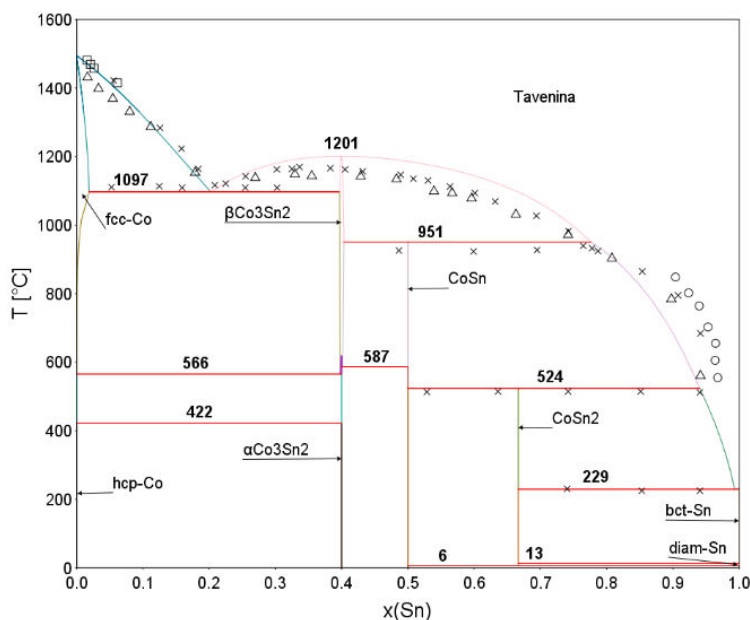
Pomocí programového modulu Parrotu, do kterého byly načteny předchozí soubory, byla provedena optimalizace neznámých parametrů. Pro lepší kontrolu optimalizace bylo možné některé z parametrů zafixovat, nebo zvolit jejich počáteční hodnotu. Modul Parrot využívá metodu nejmenších čtverců pro vytvoření co nejlepší shody mezi experimentálními daty obsaženými v souboru (CoSn.pop) a vypočítanými daty používající proměnné získané optimalizací.

Jako první krok byly modelovány parametry pro taveninu dosažením shody vypočtené směšovací entalpie s nejnovějšími experimentálními hodnotami z práce [2014Yak]. Tyto parametry pro taveninu byly v další fázi modelování definovány jako konstantní a postupně byly uvolňovány a optimalizovány parametry pro jednotlivé tuhé fáze s využitím experimentálních dat z fázového diagramu [2006Vas]. Po dosažení dobré shody byly uvolněny všechny optimalizované parametry a byla provedena poslední optimalizace.

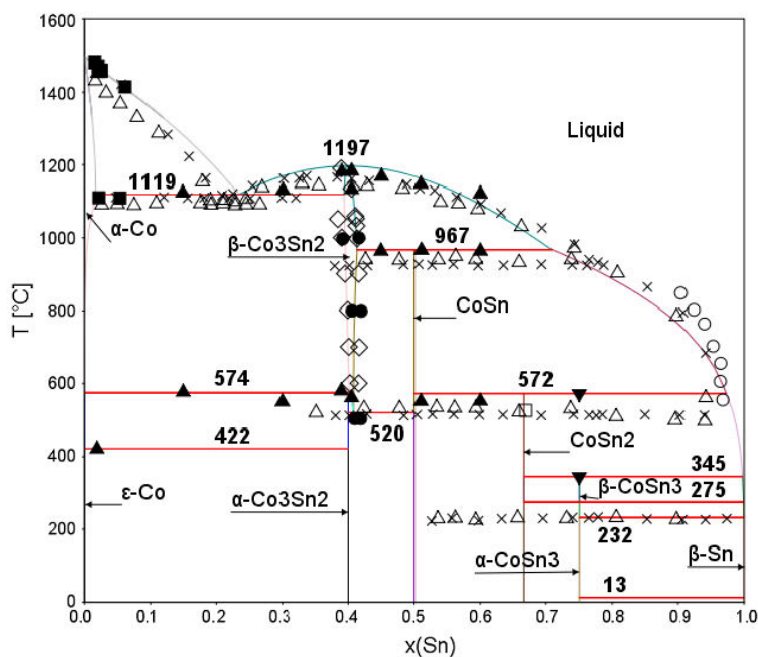
Při snaze optimalizovat parametry pro taveninu za použití jak směšovacích entalpií [2014Yak] tak naměřených aktivit z práce [1971Ere] a zároveň optimalizovat i ostatní parametry pro intermetalické fáze za využití fázových dat z práce [2006Vas] docházelo k nesouladu zejména mezi vypočtenou a experimentálně naměřenou křivkou liquidu ve fázovém diagramu. Proto byla experimentální data pro aktivity z procesu vyloučena. Důvody pro tento krok jsou vysvětleny v diskuzi v závěrečné části práce.

3.2. Výsledky

Výsledkem této práce je fázový diagram a jeho termodynamický popis, který bude zařazen do databáze MP0602. Původní fázový diagram na základě práce [2004Liu] je možno vidět na *obrázku 3*. Na dalším *obrázku 4* je zobrazen výsledný námi získaný binární diagram. Hlavní viditelný rozdíl je přidání nízko- a vysokoteplotní modifikace fáze CoSn_3 .



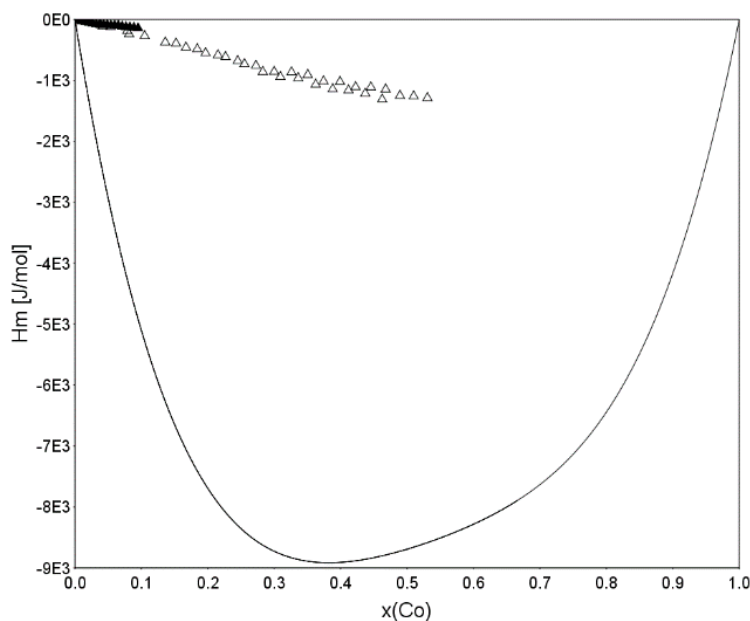
Obrázek 3: Fázový diagram Co-Sn při použití původní databáze [2004Liu] (kvůli přehlednosti znázorněna pouze část experimentálních dat)



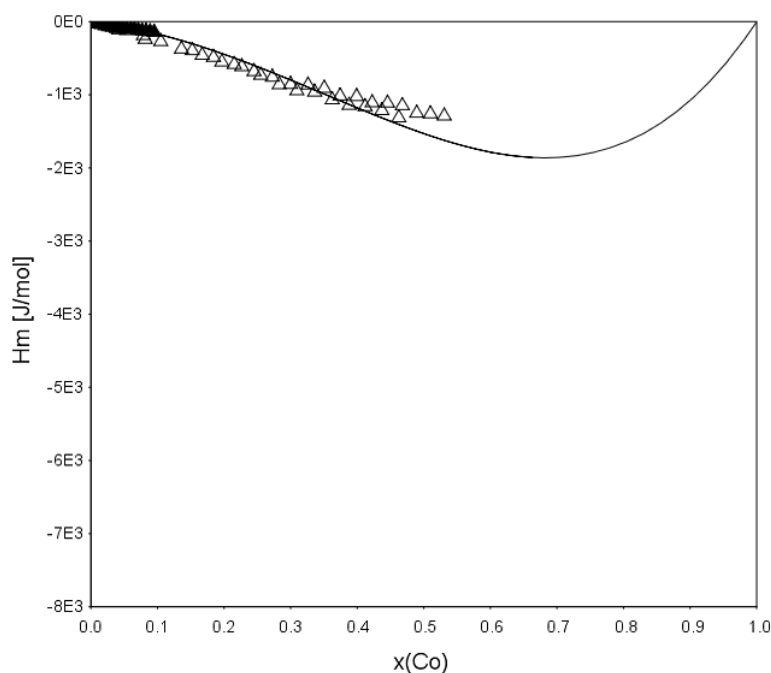
Obrázek 4: Fázový diagram Co-Sn podle nově vytvořené databáze (obsahuje větší množství experimentálních dat pro finální srovnání)

Následující řada obrázků znázorňuje výsledky výpočtů termodynamických veličin podle nově optimalizované databáze ve srovnání s předchozími daty.

Obrázek 5 a obrázek 6 znázorňují závislost směšovací entalpie v tavenině pro teplotu 1500 °C počítanou s původní databází [2004Liu] a nově vytvořenou databází v porovnání s experimentem z práce [2014Yak]. Při této teplotě byla snaha o dosažení výrazně lepší shody, což se nám z velké části podařilo.

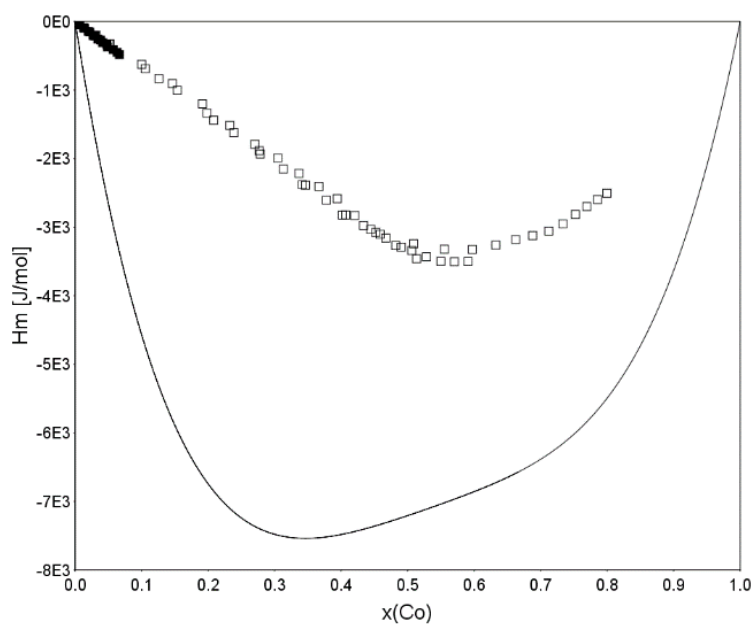


Obrázek 5: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1500 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]

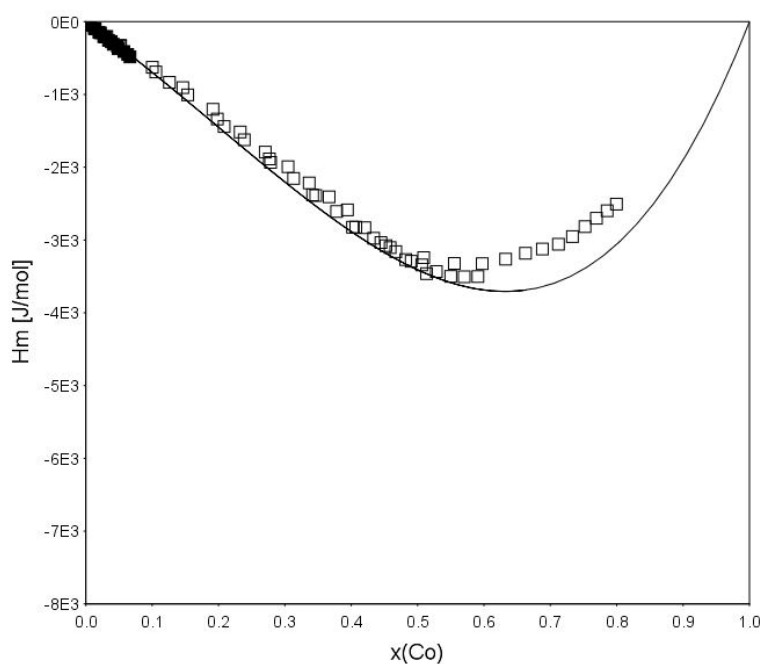


Obrázek 6: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1500 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]

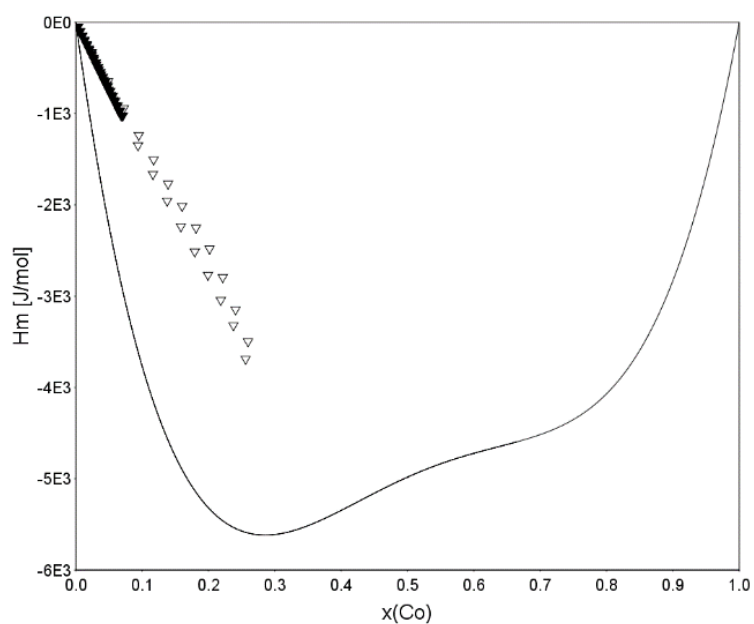
Obrázky 7 – 10 zachycují křivky směšovací entalpie pro teploty 1300 °C a 1000 °C opět při porovnání výpočtů původní a nově namodelované databáze s experimenty.



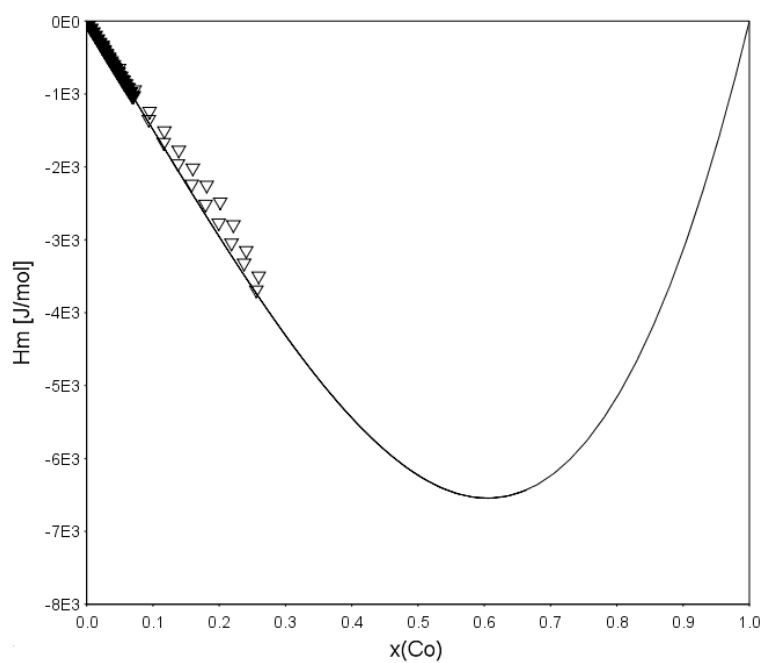
Obrázek 7: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1300 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]



Obrázek 8: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1300 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]

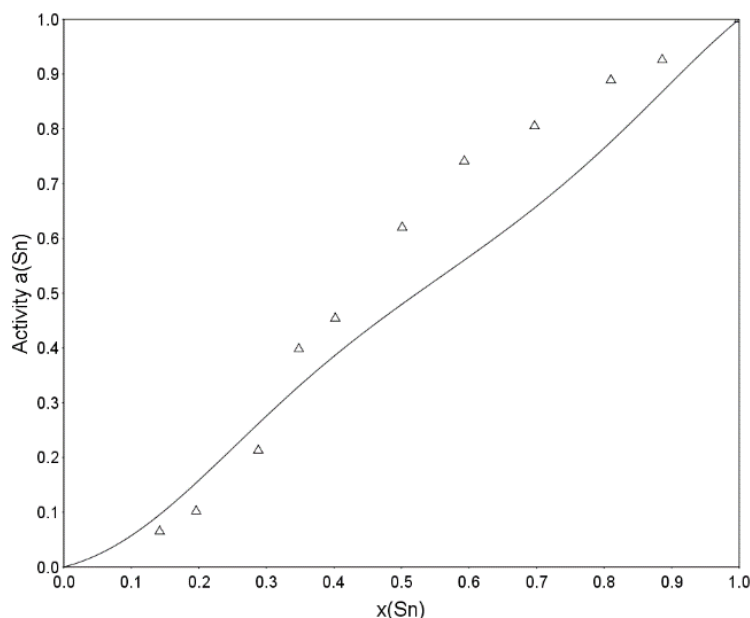


Obrázek 9: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1000 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]

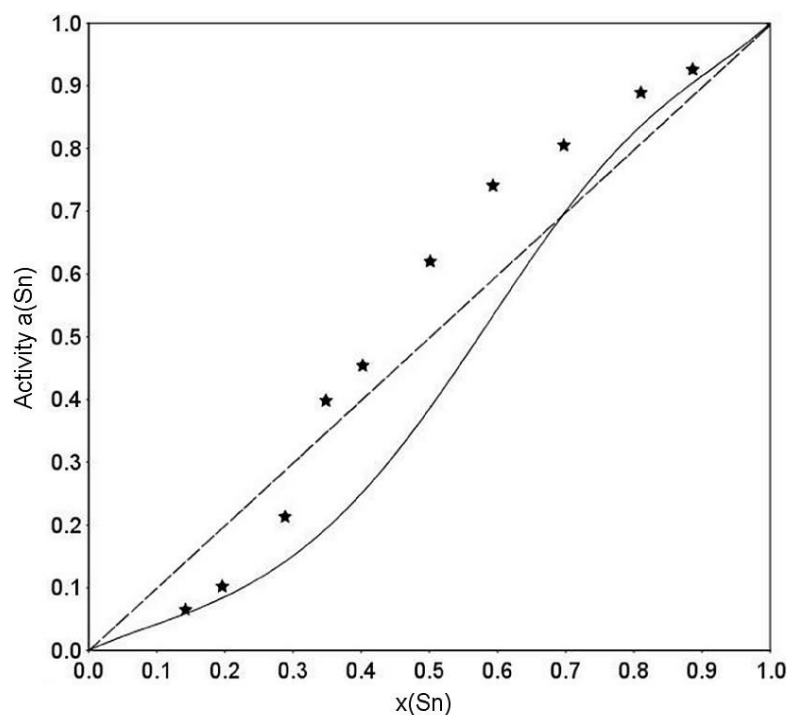


Obrázek 10: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1000 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]

Obrázek 11 a obrázek 12 zachycují koncentrační závislost termodynamické aktivity cínu pro teplotu 1300 °C ve srovnání s experimentálními hodnotami z práce [1971Ere]. Můžeme pozorovat nesrovnalosti výpočtu vůči experimentu. Neshody jsou v případě původní i nové databáze celkem významné, v případě nové databáze se podařilo zachovat tvarový charakter křivky až na mírné posunutí.



Obrázek 11: Vypočtená termodynamická aktivita cínu při teplotě 1300 °C (plná čára) podle původní databáze z práce [2004Liu]



Obrázek 12: Vypočtená termodynamická aktivita cínu při teplotě 1300 °C (plná čára) s využitím nové databáze

Pro posouzení kvality nového termodynamického popisu soustavy Co-Sn je samozřejmě důležitá i shoda fázových dat s experimenty. V *tabulce 2* jsou porovnány hodnoty teplot a složení jednotlivých fází v invariantních reakcích a dalších důležitých transformacích získaných výpočtem z nově optimalizované databáze s fázovým diagramem z práce [2006Vas], která byla předlohou pro data použitá v optimalizačním souboru.

Tabulka 2: Porovnání získaných hodnot s hodnotami shrnutými v práci [2015Bul], které byly převzaty z práce [2006Vas]

Přehled získaných hodnot invariantních reakcí		Teplota [°C]	x(Sn) fáze 1	x(Sn) fáze 2	x(Sn) fáze 3	
$\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \text{liq.}$	cong.	1196,7	0,398			tato práce
		1199	0,399			[2015Bul]
$\text{liq.} \rightarrow (\alpha\text{-Co}) + \beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$	e_1	1119,0	0,234	0,017	0,394	...
		1127	0,230	0,016	0,393	...
$\text{liq.} + \beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \text{CoSn}$	p_1	967,0	0,709	0,413	0,500	...
		967	0,729	0,418	0,500	...
$(\alpha\text{-Co}) + \beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$	P_2	574,2	<0,001	0,401	0,400	...
		553	0,008	0,406	0,397	...
$\text{liq.} + \text{CoSn} \rightarrow \text{CoSn}_2$	p_3	571,9	0,973	0,500	0,667	...
		572	0,959	0,500	0,667	...
$\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2 + \alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \text{CoSn}$	e_2	519,9	0,408	0,400	0,500	...
		520	0,411	0,399	0,500	...
$(\alpha\text{-Co}) \rightarrow (\varepsilon\text{-Co}) + \alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$	e_3	421,8	<0,0001	<0,0001	0,400	...
		420	0,028	0,0035	0,397	...
$\text{lig} + \text{CoSn}_2 \rightarrow \beta\text{-CoSn}_3$	p_4	345,1	0,998	0,667	0,750	...
		345	0,996	0,667	0,750	...
$\text{liq.} + \beta\text{-CoSn}_3 \rightarrow \alpha\text{-CoSn}_3$	deg.	274,6	0,999	0,250	0,250	...
		275	0,999	0,250	0,250	...
$\beta\text{-CoSn}_3 \rightarrow \alpha\text{-CoSn}_3 + \text{CoSn}_2$	deg.	274,6	0,250	0,250	0,667	...
		275	0,250	0,250	0,667	...

4. Diskuze

Při modelování fázového diagramu jsme výrazně zasáhli do původního termodynamického popisu.

Zejména bylo nutno změnit termodynamický popis taveniny, z důvodu existence nových experimentálních dat [2014Yak]. Hodnoty směšovacích entalpií měřených teplot od 900 do 1500 °C mají tendenci růst, křivka se posouvá do méně záporných hodnot, ale při teplotě 1500 °C má stále exotermický charakter. Někteří autoři pro takto vysoké a vyšší teploty uvádějí, že směšovací entalpie již nabývají pozitivních hodnot např. [1937Koe, 1991Lue]. Původní křivka s popisem z databáze MP0602 dává naopak ještě zápornější hodnoty než [2014Yak], proto byly nově namodelovány termodynamické parametry pro taveninu tak, aby se křivka směšovací entalpie taveniny jednotlivých teplot shodovala s experimentem [2014Yak]. Při následné úpravě kompletního fázového diagramu pomocí modulu Parrot byly získány příslušné parametry ostatních fází. Došlo k nepatrnému odchýlení od úplné shody vypočítaných hodnot směšovací entalpie taveniny s experimentem, podařilo se však dospět k velmi dobrému kompromisu mezi termodynamickými a fázovými daty. Do termodynamického popisu byla přidána dimorfní fáze CoSn_3 , její základní popis byl převzat z práce [2006Vas]. Oblasti fázových rozhraní, invariantní reakce, jejich teploty a složení zúčastněných fází se ve většině případů dobře shodují s hodnotami převzatými z práce [2015Bul] (viz *tabulka 2*). Pro invariantní reakci $L \leftrightarrow (\alpha\text{Co}) + \beta\text{Co}_3\text{Sn}_2$ byla získána teplota 1119 °C, Bulanova ve své přehledové práci [2015Bul] uvádí teplotu 1127 °C, Ishida v práci [1991Ish] uvádí teplotu 1112 °C, v práci [2004Jia] je publikována teplota 1103 °C a teplota 1108 °C byla naměřena v práci [1938Has]. V tomto případě bylo nutno akceptovat kompromis, protože pokusy o posun této invariantní reakce k vyšším teplotám vedly k výrazným rozdílům mezi vypočítanými a experimentálními hodnotami směšovacích entalpií pro taveninu zejména pro vyšší teploty. Nesrovnalosti, které je možno pozorovat na *obrázcích 11 a 12* mezi aktivitami naměřenými v práci [1971Ere] a námi vypočítanými se objevují i v pracích [2004Jia] a [2007Vas]. Dle poslední zmíněné práce může být tato skutečnost ovlivněna přítomností možných asociátů, které mohou ovlivnit výsledky měření termodynamických aktivit získané pomocí Knudsenovy metody. Jak již bylo uvedeno výše, existence asociátů byla navržena v některých starších pracích [1991Iva, 1998Kom], ale neexistuje jednoznačný důkaz jejich existence. Proto nebyly v této práci uvažovány.

5. Závěr

Tato bakalářská práce obsahuje nově vytvořený termodynamický popis pro soustavu Co-Sn. V jeho rámci byl vytvořen:

- nový termodynamický popis taveniny, který je ve velmi dobré shodě s nejnovějšími experimentálními daty z práce [2014Yak].
- jsou použity modely pro jednotlivé intermetalické fáze, které jsou kompatibilní s databází MP0602 [2012Din], která je určena pro modelování fázových diagramů soustav důležitých pro bezolovnaté pájky.
- byla přidána experimentálně potvrzená fáze CoSn_3 v nízkoteplotní a vysokoteplotní verzi.

Výsledkem je kompletní termodynamický popis systému Co-Sn, který je konsistentní s databází MP0602 a bude využit jako její součást.

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Fázový diagram Co-Sn [1996Mas].....	20
Obrázek 2: Experimentální hodnoty směšovací entalpie taveniny pro teplotu 1500 °C publikované v práci [1937Koe].....	23
Obrázek 3: Fázový diagram Co-Sn při použití původní databáze [2004Liu] (kvůli přehlednosti znázorněna pouze část experimentálních dat)	25
Obrázek 4: Fázový diagram Co-Sn podle nově vytvořené databáze (obsahuje větší množství experimentálních dat pro finální srovnání)	25
Obrázek 5: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1500 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	26
Obrázek 6: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1500 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	26
Obrázek 7: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1300 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	27
Obrázek 8: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1300 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	27
Obrázek 9: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1000 °C (plná čára) při použití původní databáze z práce [2004Liu] ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	28
Obrázek 10: Vypočtená směšovací entalpie taveniny při 1000 °C (plná čára) podle nově vytvořené databáze ve srovnání s experimentálními daty z práce [2014Yak]	28
Obrázek 11: Vypočtená termodynamická aktivita cínu při teplotě 1300 °C (plná čára) podle původní databáze z práce [2004Liu]	29
Obrázek 12: Vypočtená termodynamická aktivita cínu při teplotě 1300 °C (plná čára) s využitím nové databáze	29
Tabulka 1: Souhrn fází soustavy Co-Sn	18
Tabulka 2: Porovnání získaných hodnot s hodnotami shrnutými v práci [2015Bul], které byly převzaty z práce [2006Vas].....	30

Seznam použitých zkratk a symbolů

GE	Gibbsova energie
SER	standardní referenční stav prvku neboli „Standard Element Reference state“
Va	strukturní vakance
G_m^φ	molární Gibbsova energie taveniny

${}^0G_i^\varphi$	molární Gibbsova energie čistého prvku i ve fázi φ
G_E^φ	molární dodatková Gibbsova energie fáze φ
G_{mag}^φ	magnetický příspěvek molární Gibbsovy energie
G_{ref}^φ	molární referenční Gibbsova energie
G_{id}^φ	molární Gibbsova energie ideálního míšení
x_i	molární zlomek prvku i
y_i	molární zlomek prvku i (tzv. molární podíl)
L	interakční parametr popisující interakce mezi prvky i a j
f^p	stechiometrický koeficient podmřížky p
T	teplota [K]
H_m	molární směšovací entalpie taveniny [J/mol]
R	molární plynová konstanta

Citace

- [SGTE4.4] Dinsdale, A.T., "SGTE unary database, version 4.4.", www.sgte.org
- [1906Pus] Puschin, N.A., Ber. d. Polyt. Inst., 6, 359 (1906); Chem. J. Ser. A. J. Allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal Obschtschei Chimii] 39, 884 (1907), as cited by [1938Nia]
- [1907Duc] Ducelliez, F., C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 144 (1907), 1432; 145 (1907), 431, 502. as cited by [1938Nia]
- [1936Koe] Koerber, F., „The Relations Between Heat of Formation, Structure and Properties of Technically Important Alloys“ (in German), Stahl Eisen, 56(48), 1401-1411 (1936) (Experimental, Phase Diagram, Thermodynamics, 19)
- [1937Koe] Koerber, F., Oelsen, W., „Thermochemistry of Alloys III, Heat of Formation of the Fe-Sb, Co-Sb, Ni-Sb, Co-Sn, Ni-Sn, Cu-Sn and Cu-Zn Binary Alloys in the Liquid State“ (in German), Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforschung, 19(15), 209-219 (1937)(Experimental, Phase Diagram, Phase Relations, Thermodynamics, 15)
- [1938Has] Haschimoto, U., „The Effect of Various Elements on the alpha/beta Allotropic Transformation Point of Cobalt“ (in Japanese), Nippon Kinzoku Gakkaishi, 2(2), 67-77 (1938) (Phase Diagram)
- [1938Nia] Nial, O., „X-ray Examination of Cobalt-Tin Alloys and a Comparison of the System Co-Sn with Fe-Sn and Ni-Sn“ (in German), Z. Anorg. Allg. Chem., 238(2-3), 287-296 (1938), doi:10.1002/zaac.19382380213 (Crystal Structure, Experimental, PhaseDiagram, Phase Relations)
- [1971Ere] Eremenko, V.N., Lukashenko, G.M., Pritula, V.L., „Thermodynamic Properties of Liquid Alloys of Tin with Iron, Cobalt and Nickel“ (in Russian), Zh. Fiz. Khim., 45 (8), 1993-1995 (1971) (Experimental, Thermodynamics, 11)
- [1971Pan] Panteleimonov, L.A., Portnova, G.F., Nesterova, O.P., „Cobalt-Tin System“, Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), 26(1), 79-80 (1971) (Phase Diagram)
- [1974Ere] Eremenko, V.N., Lukashenko, G.M., Pritula, V.L., „Vacuum Evaporation and Thermodynamic Properties of Liquid Alloys of Iron, Cobalt, Nickel and Manganese with Tin“, Proc. Int. Conf. Vac. Metall., 4th 1973 (Pub. 1974), 44-46. Edited: IronSteel Inst. Jap., Tokyo, Japan., 44-46 (1974) (Experimental, Thermodynamics)
- [1976Luk] Lukashenko, G.M., „Investigation in Thermodynamic Region of the 3d-Transition Metals Alloys“ (in Russian), Doctor Thesis, Kiev Univ. (1976) (Experimental, Thermodynamics)
- [1977Esi] Esin, Y.O., Valishev, M.G., Baev, V.M., Geld, P.V., „Energies of Interatomic Interactions and Ordering in the Liquid Alloys of Cobalt with Tin“ (in Russian), Zh. Fiz. Khim., 51(10), 2524-2528 (1977) (Calculation, Electronic Structure, Thermodynamics, 10)
- [1980Sch] Schluckebier, G., Wachtel, E., Predel, B., „A New Intermetallic Phase in the Co-Sn System“, Z. Metallkd., 71(7), 456-460 (1980) (Crystal Structure, Experimental, Magnetic Properties, Thermodynamics, 10)

- [1982Sin] Singh, V. K; Singh, M., Bhan, S., „Metastable Phases in $\text{Fe}_{75}\text{Sn}_{25}\text{-Co}_{75}\text{Sn}_{25}$ Alloys“, *Phys. Status Solidi A*, 74(2), K115-K117 (1982), doi:10.1002/pssa.2210740246 (Crystal Structure, Experimental, Phase Relations, 5)
- [1991Ish] Ishida, K., Nishizawa, T., „The Co-Sn (Cobalt-Tin) System“, *J. Phase Equilib.*, 12(1), 88-93 (1991), doi:10.1007/BF02663681 (Assessment, Crystal Structure, Magnetic Properties, Phase Diagram, Thermodynamics, 28)
- [1991Iva] Ivanov, M., „Thermodynamics of Self-Associated Liquid Alloys“, *Z. Metallkd.*, 82, 53-58 (1991) (Thermodynamics, Theory)
- [1991Lue] Lueck, R., Tomiska, J., Predel, B., „Determination of the Mixing Enthalpy of Liquid Cobalt-Tin Alloys by High-temperature Calorimetry“, *Z. Metallkd.*, 82(12), 944-949 (1991) (Experimental, Thermodynamics, 13)
- [1996Heu] Heuzey, M.-C., Pelton, A.D., „Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties of Liquid Tin Solutions“, *Metall. Mater. Trans. B*, 27B(5), 810-828 (1996), doi:10.1007/BF02915611 (Assessment, Calculation, Phase Relations, Thermodynamics, 156)
- [1996Lan] Lang, A., Jeitschko, W., „Two new Phases in the System Cobalt-Tin: The Crystal Structures of α - and β CoSn_3 “, *Z. Metallkd.*, 87(10), 759-764 (1996) (Crystal Structure, Experimental, Phase Relations, 26)
- [1996Mas] Massalski, T.B. (ed.): „Binary Alloy Phase Diagrams“, 2nd edition, ASM Int., Metals Park, Ohio, USA, 1996
- [1996Wit] Withers, R.L., Larsson, A.-K., „Interstitial Transition Metal Ordering in Wide Range Non-Stoichiometric $\text{M}_{2+x}\text{Sn}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) Solid Solutions“, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, A52, C411 (1996) (Crystal Structure, Experimental)
- [1998Kom] Komarnytsky, M.S., Mudry, S.I., Halchak, V.P., „*J. Phys. Stud.* 2“ (2000) 356-365
- [2001Yas] Yassin, A., Castanet, R., „Enthalpies of Dissolution of Elements in Liquid Tin: II. Transition, Alkali and Alkaline-Earth Metals“, *J. Alloys Compd.*, 314, 160-166 (2001), doi:10.1016/S0925-8388(00)01228-7 (Review, Thermodynamics, 70)
- [2003Liu] Liu, L.B., Andersson, C., Liu, J., Y.C. Chan, Interpack 2003-35126, Int. Electronic Packaging Technical Conf. Exhib. (NY: ASME, 2003) pp. 141-146
- [2004Jia] Jiang, M., Sato, J., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K., „A Thermodynamic Assessment of the Co-Sn System“, *Calphad*, 28(2), 213-220 (2004), doi:10.1016/j.calphad.2004.08.001 (Assessment, Calculation, Phase Diagram, Phase Relations, Thermodynamics, 33)
- [2004Liu] Liu, L., Andersson, C., Liu, J., „Thermodynamic Assessment of the Sn-Co Lead-Free Solder System“, *J. Electron. Mater.*, 33(9), 935-939 (2004), doi:10.1007/s11664-004-0019-8 (Assessment, Phase Diagram, Thermodynamics, 23)

- [2006Vas] Vassilev, G.P., Lilova, K.I., „Contribution to the Thermodynamics of the Co-Sn System“, Arch. Metall. Mater., 51(3), 365-375 (2006) (Calculation, Phase Diagram, Phase Relations, Thermodynamics, 42)
- [2007Luk] Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B., „Computational Thermodynamics: The Calphad method, Cambridge University Press, New York, 2017
- [2007Vas] Vassilev, G.P., Lilova, K.I., Gachon, J.C., „Calorimetric and Phase Diagram Studies of the Co-Sn System“, Intermetallics, 15(9), 1156-1162 (2007), doi:10.1016/j.intermet.2007.02.006 (Experimental, Morphology, Phase Relations, Thermodynamics, 39)
- [2012Din] Dinsdale, A., Kroupa, A., Watson, A., Vřešťál, J., Zemanová, A., Brož, P.: Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Atlas of Phase Diagrams, Volume 1, COST Office 2012, ISBN:978-80-905363-1-9
- [2014Yak] Yakymovych, A., Fürtauer, S., Elmahfoudi, A., Ipser, H., Flandorfer, H., „Enthalpy of Mixing of Liquid Co-Sn Alloys“, J. Chem. Thermodyn., 74, 269-285 (2014), doi:10.1016/j.jct.2014.02.013 (Experimental, Thermodynamics, 32)
- [2015Bul] Bulanova M., Kolchugina N., Zienert T., Heiden N., „Co-Sn (Cobalt - Tin Binary Phase Diagram Evaluation“, in MSI Eureka, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International, Stuttgart (2015), Document ID: 20.16656.1.3

Přílohy

Příloha č.1: reprint článku „The Thermodynamic Assessment of the Co-Sn System“, publikovaný v roce 2019 v časopise Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 40 (2019), str. 21-33.

Tento článek obsahuje všechny termodynamické parametry pro soustavu Co-Sn získané v rámci této práce.